

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷

H01M 10/36

H01M 10/40

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01137247.8

[43] 公开日 2002 年 4 月 3 日

[11] 公开号 CN 1343023A

[22] 申请日 2001.8.31 [21] 申请号 01137247.8

[30] 优先权

[32] 2000.9.1 [33] JP [31] 265661/2000

[71] 申请人 日清纺织株式会社

地址 日本东京都

共同申请人 伊藤忠商事株式会社

[72] 发明人 佐藤贵哉 吉田浩 桥本善三

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 王 杰

权利要求书 2 页 说明书 21 页 附图页数 11 页

[54] 发明名称 锂基电池

[57] 摘要

一种锂基电池,包括:电池结构组,该电池结构组通过堆叠单元电池制成,每个单元电池包括正极、负极和设置于其间的隔膜,或者通过反复折叠或卷绕单元电池的整体制成;电池容器,用于容纳该电池结构组;以及电解质,在该电池结构组安装在电池容器中后,将其注入到电池容器中。电池容器的外周表面被拉伸延伸率为1%或更高的离子不透过且可延伸的高聚物片覆盖。根据此种构造,即使由于外界原因导致发生意外事故时,即钉子刺穿电池或电池破碎时,也能够防止大的短路电流在正极和负极之间流动,因而确保电池较高的安全性。

FP04-3064 -60CN-TD
04.12.10
CA

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

说明书

锂基电池

技术领域

本发明涉及一种可以以高安全性操作的锂基电池，如锂二次电池或锂离子二次电池。

背景技术

非水二次电池是通过下述方法组装的：制备一种电池结构组，该电池结构组通过堆叠单元电池形成。每个单元电池包括正极、负极和设置于其间的隔膜，或者该电池结构组是通过卷绕单元电池的整体制备的；将该电池结构组安装在电池容器内；并且用非水电解质填充该电池容器。另外，正极是通过将正极活性材料如钴酸锂（lithium cobaltate）担载于集流器如铝箔上制成的，并且负极是通过将负极活性材料如石墨担载在集流器如铜箔上制成的。

上述非水电解质二次电池采用一种反应性高于含水电解质二次电池的材料，因此必须在对其安全措施特别注意的情况下进行操作。从这一角度考虑，例如，已经公开了提供一种安全阀以从电池容器内部释放出高压气体的方法（1），使用PTC装置的方法（2），和使用关断隔膜以便在外部短路或内部短路的情况下限制电流的方法（3）（参见日本专利申请公开2000-58065，2000-100408和2000-133236）。

在方法（2）中具有PTC（正温度系数）特性的PTC设备可以使电阻随着电池中温度的升高而变大，从而限制外部短路时电流的通过。方法（3）中的关断隔膜，可以使其在高温下加热时熔融，从而使其失去离子不透过性。因此，如果将关断隔膜插入到电极之间，在外部短路或内部短路时，它能够限制电极之间的电流流动。

顺便说一下，如果如图16所示尖利金属棒如钉子刺穿电池，该金属棒穿透正极1和隔膜3，并到达负极2。其结果是，正极集流器1a和正极活性材料与该金属棒9直接接触，而且负极集流器2a和负极活性材料与该金属棒9直接接触，因此正极1通过该金属棒9与负极2内部短路。在此种情况下，由于电流仅在电池内流动，用方法（2）中的PTC设备限流没有用，并且方法（3）中的关断隔膜也不能

防止当金属棒9通过隔膜3刺穿电极1和2的瞬间，大电流在正极1和负极2之间流动。

当电池破碎时，隔膜3通常会破裂，从而导致正极1和负极2之间的短路。在此情况下，方法（2）中的PTC设备没有用，并且方法（3）中的关断隔膜也不能防止当金属棒9通过隔膜3刺穿电极1和2的瞬间，大电流在正极1和负极2之间流动。

按照此种方式，现有技术电池的缺点在于，如果由于外界原因导致发生严重事故时，例如，如果钉子刺穿电池或电池破碎时，非常大的短路电流瞬间在电极之间流动，这使得电池处于高温/高压状态，其结果是有电池被点燃和/或爆裂的危险。因此，现有技术电池存在不能保持足够的安全的问题。

发明概述

本发明的一个目的是提供一种锂离子电池，如锂二次电池或锂离子二次电池，即使由于外界原因而导致发生严重事故时，例如钉子刺穿电池或电池破碎时，它也能够防止大电流从电极之间流过，从而提高了安全性。

为了实现上述目的，根据本发明的第一方面，提供了一种锂离子电池，包括：电池结构组，该电池结构组通过堆叠单元电池制成。每个单元电池包括正极、负极和设置于其间的隔膜。或者该电池结构组通过反复折叠或卷绕单元电池的整体制备；电池容器，用于容纳该电池结构组；以及电解质，在电池结构组安装在电池容器内之后，将其注入到电池容器中；其中电池容器的外周表面覆盖有离子不可透过且可延伸的高聚物片，其拉伸延伸率为1%或更大。

根据本发明的第二方面，提供了一种锂离子电池，包括：电池结构组，该电池结构组通过堆叠单元电池制成。每个单元电池包括正极、负极和设置于其间的隔膜。或者该电池结构组通过反复折叠或卷绕单元电池的整体制备；以及电解质；其中电池结构组的外周覆盖有离子不可透过且可延伸的高聚物片，其拉伸延伸率为1%或更大。

根据本发明的第三方面，提供了一种锂离子电池，包括：电池结构组，该电池结构组通过堆叠单元电池制成。每个单元电池包括正极、负极和设置于其间的隔膜。或者该电池结构组通过反复折叠或卷绕单元电池的整体制备；电池容器，用于容纳该电池结构组；以及电解质，在电池结构组安装在电池容器内之后，将其注入到电池容器中；其中电池容器的外周表面覆盖有离子不可透过且可延伸的

高聚物片，其拉伸延伸率为1%或更大，并且电池结构组的外周也覆盖有该离子不可透过且可延伸的高聚物片。

根据本发明的第四方面，提供了一种锂离子电池，包括：电池结构组，该电池结构组通过堆叠单元电池制成。每个单元电池包括正极、负极和设置于其间的隔膜，或者该电池结构组通过反复折叠或卷绕单元电池的整体制备；电池容器，用于容纳该电池结构组；以及电解质，在电池结构组安装在电池容器内之后，将其注入到电池容器中；其中每个单元电池的正极和负极分别在正极集流器和负极集流器的一个表面上以相互面对的方式形成。而其间设置隔膜；并且拉伸延伸率为1%或更大的离子不可透过且可延伸的高聚物片，设置于相邻的两个单元电池之间和/或设置于每个单元电池的外周表面上。

根据本发明的第五方面，除了上述第一至第三方面中任一方面描述的锂离子电池结构之外，每个单元电池的正极和负极分别在正极集流器的一个表面上和负极集流器的一个表面上以相互面对的方式形成。而其间设置有隔膜；并且拉伸延伸率为1%或更大的离子不可透过且可延伸的高聚物片，设置于相邻的两个单元电池之间和/或设置于每个单元电池的外周表面上。

根据本发明的第六方面，除了上述第一至第五方面中任一方面描述的锂离子电池结构之外，其中所述可延伸高聚物片是由至少一种选自：聚酰胺基弹性体、聚氨酯基弹性体、聚烯烃基弹性体、聚酯基弹性体、苯乙烯基弹性体、氯乙烯基弹性体和氟基弹性体的材料制成的。

如上描述的本发明具有下述效果：

本发明的锂离子电池，其特征在于，包括电池结构组，该电池结构组通过堆叠单元电池制成。每个单元电池包括正极、负极和设置于其间的隔膜，或者该电池结构组通过反复折叠或卷绕单元电池的整体制备；电池容器，用于容纳该电池结构组；以及电解质，在电池结构组安装在电池容器内之后，将其注入到电池容器中，其中电池容器的外周表面覆盖有离子不可透过且可延伸的高聚物片，其拉伸延伸率为1%或更大；电池结构组的外周覆盖有该离子不可透过且可延伸的高聚物片；和/或该可延伸的高聚物片设置于相邻的两个单元电池之间和/或设置于每个单元电池的外周表面上。因此，如果由于外界原因导致发生严重事故，例如，如果钉子刺穿电池或电池破碎，高聚物片在正极和负极之间发生有效地变形，以防止大电流在电极之间流动，因而防止电池处于高温/高压状态，其结果是，可以

防止电池爆裂和/或点燃。按照此种方式。根据本发明，能够提供一种提高了安全性的锂基电池，如锂二次电池或锂离子二次电池。

另外，根据本发明，电池容器的外周表面覆盖有具有高拉伸延伸率的可延伸高聚物片；电池结构组的外周覆盖有可延伸高聚物片；和/或该可延伸高聚物片设置于相邻的两个单元电池之间和/或设置于每个单元电池的外周表面上，因此可以保护电池的拐角部分，而且电池结构组和/或单元电池可以有利地固定。

附图说明

图1是根据本发明的第一实施方案的锂基电池的截面示意图；

图2是图1所示锂基电池的一个单元电池的截面示意图；

图3是用于说明组装图1所示锂基电池的电池结构组的截面示意图；

图4是根据本发明第二实施方案的锂基电池的电池结构组截面示意图；

图5是根据本发明第二实施方案的另一个锂基电池的电池结构组截面示意图；

图；

图6A是根据本发明第二实施方案的又一个锂基电池的电池结构组的透视图，图6B是显示图6A中的电池结构组外周表面覆盖有可延伸高聚物片的状态截面示意图；

图7是根据第一和第二实施方案的结合的锂基电池的截面示意图；

图8是根据本发明第三实施方案的锂基电池的截面示意图；

图9是根据本发明第三实施方案的另一个锂基电池的截面示意图；

图10是图8和9所示电池中的每个电池的一个单元电池的截面示意图；

图11A ~ 11C是根据本发明第三实施方案的三个卷绕型锂基电池的透视图；

图；

图12是堆叠型电池的透视图；

图13是折叠型电池的透视图；

图14是卷绕型电池的透视图；

图15是钉子刺穿本发明电池的状态的局部截面图；以及

图16是钉子刺穿现有技术电池的状态的局部截面图。

优选实施方案的详细描述

本发明优选的实施方案将参考附图在下文中进行描述。

<第一实施方案>

图1是根据本发明第一实施方案的锂离子电池C的截面示意图；图2是单元电池T的截面示意图；并且图3是说明该锂离子电池的电池结构组M的组装的截面示意图。

参看图1，根据第一实施方案的锂离子电池C通过下述方法获得，即将单元电池T一个个堆叠在一起以形成电池结构组M，其中每个单元电池含有正极1、负极2和设置于其间的隔膜3；将电池结构组M安装在电池容器6内；用电解质填充电池容器6；以及用拉伸延伸率为1%或更大的离子不透过且可延伸的高聚物片7覆盖电池容器6的外周表面。如图1所示，正极集流器1a与作为正极接线端的薄片10相连，并且负极集流器2a与另一个作为负极接线端的薄片10相连。

作为单元电池T必要部件的正极1（负极2）可以构造为双侧涂覆的电极类型，其中两个电极部分涂覆在正极集流器1a（负极集流器2a）的两个表面上，如图2所示，或者构造为单侧涂覆的电极类型，其中一个电极部分涂覆在正极集流器1a（负极集流器2a）的一个表面上，如图3中的参考数字8所示。根据第一实施方案，如图3所示，电极结构组M通过堆叠三片单元单侧T制成。并且在最高部分和最低部分设置两个单侧涂覆电极类型的电极体8。从该情况下，正极和负极之间的排布关系可以颠倒。尽管如图1和3所示，在该实施方案中将三片单元单侧T堆叠在一起，堆叠的单元电池数并不限于此，而可以是一个或更多。虽然未示出，但电池结构组M可以通过反复折叠单元电池T来制备。

电池容器6由包装材料制备，其例子优选包括金属箔，如铝或不锈钢的箔，以及具有足够强度的层压高聚物膜。

该层压高聚物膜优选通过适当堆叠三~五层聚酯、双轴取向的聚酯、聚丙烯、聚乙烯、尼龙、有取向的尼龙以及铝箔的层制成。

本发明锂离子电池的特征在于，电池容器6的外周表面覆盖有拉伸延伸率为1%或更大的离子不透过且可延伸的高聚物片7。根据本发明，为了提高作为形成电池容器6的包装材料的层压高聚物膜的拉伸延伸率，至少多层层压高聚物膜中的一层可以由本发明可延伸的高聚物片制成。

本发明可延伸高聚物片7的拉伸延伸率为1%或更大，优选为30%或更大，更优选为100%或更大，还优选为150%或更大，最优选为200%或更大。该拉伸延伸率的上限没有特别限制，但是优选设定为1500%。当覆盖电池容器的高聚物片的拉伸延伸率过小时，如果由于外界原因导致发生意外事故时，例如，如果钉子刺穿电池时，该高聚物片不能在相邻的正极和负极之间发生有效地变形，从而

允许大电流瞬间在其间流过，导致电池处于高温/高压状态，其结果是电池可能爆裂和/或点燃。

可延伸高聚物片7的上述拉伸延伸率是在“硫化橡胶的拉伸测试方法 (Tensile Testing Method for Vulcanized Rubber)”下测量的值，详见JIS K6251-1993。用于测试可延伸高聚物片7的拉伸测试方法是通过下述方法进行的，即制备No. 7哑铃形测试片，在应变率为 $100 \pm 10 \text{ mm/min}$ 下使测试片发生应变，测量断裂时的计量长度，并且基于下述关系式确定拉伸延伸率。另外，可延伸高聚物片7的拉伸延伸率的测量是在标准温度状态 ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) 的条件下进行的，详见JIS K7100；然而，即使在电池的操作温度范围内，可延伸高聚物片7的拉伸延伸率也可保持在上述范围内，也就是说，在 $-20^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 的温度范围内。

断裂点的拉伸延伸率 (%) = $[(\text{断裂点的计量长度}(\text{mm}) - \text{计量长度}(\text{mm})) / \text{计量长度}(\text{mm})] \times 100$

本发明的可延伸高聚物片7具有离子不透过性，并且优选它具有其它性能，如绝缘、耐热和气体不透过性。此处所用术语“离子不透过性”指的是具有离子不透过性的高聚物片仅几乎没有或仅允许少量离子从其中通过，更具体地说，指的是具有离子不透过性的高聚物片不允许可使电池操作的数量的离子通过。采用电池容器6外周表面具有可延伸高聚物片7的构造可以防止由于诸如钉子刺穿电池或电池破裂的意外事故导致电池爆裂和/或点燃，而不使用常规的具有孔隙的离子透过性可延伸隔膜。该可延伸高聚物片7的厚度通常在约 $30 \mu\text{m} \sim 1 \text{ mm}$ 范围内。

该可延伸高聚物片7可以由一种或两种或更多种选自：聚酰胺基弹性体、聚氨酯基弹性体、聚烯烃基弹性体、聚酯基弹性体、苯乙烯基弹性体、氯乙烯基弹性体和氟基弹性体的材料制成。在这些材料中，苯乙烯基弹性体、聚烯烃基弹性体、聚氨酯基弹性体和氟基弹性体是优选的，并且聚氨酯基弹性体和氟基弹性体是最优选的。

苯乙烯基弹性体含有聚苯乙烯作为硬质链段，并且含聚丁二烯、聚异戊二烯、氢化聚丁二烯、氢化聚异戊二烯、或氢化丁二烯（或苯乙烯-丁二烯）橡胶作为软质橡胶。

聚烯烃基弹性体含有聚丙烯或聚乙烯作为硬质链段，并且含乙烯-丙烯基橡胶 (EPDM、EPM、EEM)，或氢化丁二烯（或苯乙烯-丁二烯）橡胶作为软质链

段。其弹性体具有300-600%的良好拉伸延伸率，并且具有足以使弹性体形成膜形状的良好模塑性。

聚酯基弹性体含有聚酯作为硬质链段，并且含聚醚或聚醚作为软质链段。该弹性体具有宽的操作温度范围。

聚酰胺基弹性体含有聚酰胺作为硬质链段，并且含聚醚或聚醚作为软质链段。

氯乙烯基弹性体含有结晶聚氯乙烯作为硬质链段，并且含非晶PVC或丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)作为软质链段。

聚氨酯基弹性体含有氨基甲酸酯结构作为硬质链段，并且含聚醚或聚醚作为软质链段。该弹性体具有400-1200%的良好拉伸延伸率，并且具有足以使弹性体形成膜形状的良好模塑性。

氟基弹性体含有氟树脂作为硬质链段，并且含氟-橡胶作为软质链段。该弹性体具有400-1200%的良好拉伸延伸率，并且具有足以使弹性体形成膜形状的良好模塑性。

作为可延伸高聚物片，聚氨酯基弹性体是优选的。更具体地说，用于可延伸高聚物片的热塑性聚氨酯基弹性体是通过(A)一种长链多元醇化合物，(B)一种链伸长剂和(C)一种聚异氰酸酯化合物作为主组分的加聚反应制备的。该弹性体通过在分子中的氨基甲酸酯键聚合。

作为组分(A)的长链多元醇化合物的数均分子量优选为1000-5000，更优选为1500-3000。如果该长链多元醇化合物的数均分子量太小，则获得的聚氨酯膜的物理性能，如耐热性和拉伸延伸率，通常会退化，而如果该分子量太高，则在合成过程中粘度升高，并且生产热塑性聚氨酯基弹性体过程中获得的稳定性通常会降低。应当注意到，长链多元醇化合物的数均分子量指的是基于由JIS K1577测得的羟基值计算得到的数均分子量。

作为(A)组分的长链多元醇化合物的例子包括(1)聚酯-多元醇，和(2)聚醚-多元醇。

聚酯-多元醇(1)是通过使二羧酸如聚(1,4-丁二酸酯)，聚(1,6-己二酸酯)，聚己内酯，己二酸或邻苯二甲酸与亚烷基二醇如乙二醇或二甘醇反应获得的。

用于制备聚酯-多元醇(1)的多元羧酸组分的例子可以包括：碳数为5-15

的线型脂族二羧酸, 如戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸或十二烷二羧酸; 碳数为5~14的支链脂族二羧酸, 如2-甲基琥珀酸、2-甲基己二酸、3-甲基己二酸、3-甲基戊二酸、2-甲基辛二酸、3,8-二甲基癸二酸、或3,7-二甲基癸二酸; 芳族二羧酸, 如对苯二甲酸、间苯二甲酸、或邻苯二甲酸; 及其酯化的衍生物。上述材料可以单独使用, 或两种或多种结合使用。在这些材料中, 碳数为5~14的线型或支链脂族二羧酸是优选的, 更优选的是己二酸、壬二酸或癸二酸。如果需要, 上述二羧酸可以与少量的一种具有三个或更多个官能团的多元羧酸结合使用。作为此种多元羧酸可以使用三羧酸, 如1,2,4-苯三酸或1,3,5-苯三酸。上述三羧酸可以单独使用或两种或多种结合使用。

用于制备聚酯-多元醇(1)的多元醇组分的例子可以包括: 碳数为2~14的直链脂族二元醇, 如乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇或1,10-癸二醇; 碳数为3~14的支链脂族二元醇, 如2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇或2-甲基-1,8-辛二醇; 以及脂环二元醇, 如环己烷二甲醇或环己二醇。这些材料可以单独使用或两个或多个结合使用。特别是, 碳数为4~10的支链脂族二元醇是优选的, 并且3-甲基-1,5-戊二醇是更优选的。

如果需要, 上述二元醇可以与少量的具有三个或多个官能团的多元醇结合使用。此种多元醇的例子可以包括: 丙三醇、三羟甲基丙烷、丁三醇、己三醇、三羟甲基丁烷、三羟甲基戊烷或季戊四醇。这些材料可以单独使用或两种或多种结合使用。特别是, 三羟甲基丙烷是优选的。

聚醚-多元醇(2)的例子可以包括: 聚乙二醇、聚丙二醇、EO/PO共聚物和聚氧四亚甲基二醇。这些材料可以单独使用或两种或多种结合使用。

作为组分(B)的链伸长剂, 优选使用低分子量化合物, 其中在分子中存在两个可与异氰酸酯基团反应的活泼氢原子, 并且该分子量在300或更低的范围内。

该低分子量化合物的例子可以包括: 脂族二醇, 如乙二醇、二甘醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇或1,9-壬二醇; 芳族二醇或脂环族二醇, 如1,4-双(β -羟乙氧基)苯、1,4-环己二醇、双(β -羟乙基)对苯二甲酸酯或苯二甲醇; 二胺, 如胍、乙二胺、六亚甲基二胺、丙二胺、苯二甲胺、异佛尔酮二胺、哌嗪、哌嗪衍生物、苯二胺、或甲苯二胺; 以及氨基醇, 如己二酸酰肼或间苯二甲酸酰肼。这些材料

可以单独使用或两种或多种结合使用。

作为组分(C)的多异氰酸酯化合物的例子可以包括:芳族二异氰酸酯如甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、对亚苯基二异氰酸酯、1,5-亚萘基二异氰酸酯、3-3'-二氯-4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯或苯二甲撑二异氰酸酯;以及脂族或脂环族二异氰酸酯,如六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯或氢化的苯二甲撑二异氰酸酯。这些材料可以单独使用或两种或多种结合使用。多异氰酸酯化合物可与少量的具有三个或多个官能团的多异氰酸酯化合物结合使用,例如,三苯基甲烷三异氰酸酯。

根据本发明,优选的,将1~200质量份,优选为5~100质量份作为组分(B)的链伸长剂,并且将5~200质量份,优选为20~100质量份作为组分(C)的聚异氰酸酯化合物,加入到100质量份的作为组分(A)的长链多元醇化合物中。

本发明制备热塑性聚氨酯基弹性体的方法没有特别限制,但是可以通过混合作为组分(A)的长链多元醇化合物,作为组分(B)的链伸长剂,作为组分(C)的多异氰酸酯化合物和所需的其它组分,并且在氨基甲酸酯催化剂作用下,根据预聚物工艺或一次完成的工艺使用公知的氨基甲酸酯反应技术,使得到的混合物氨基甲酸酯化。特别是,优选在基本没有溶剂的条件下进行熔融聚合的方法,并且通过使用多轴螺杆型挤出机进行连续熔融聚合的方法更为优选。

作为氨基甲酸酯催化剂,优选使用锡基氨基甲酸酯催化剂。锡基甲酸酯催化剂的例子可以包括:二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、双(3-巯基丙酸乙氧基丁基酯)二丁基锡盐。该氨基甲酸酯催化剂的加入量(换算为锡原子的量)优选为5 ppm或更小。如果氨基甲酸酯催化剂的加入量大于5ppm,则获得的聚氨酯弹性体在高温下的耐热水、加热、和水汽的能力下降。

关于如此获得的热塑性聚氨酯基弹性体,其重均分子量优选在5000~500000范围内,更优选在10000~300000范围内,并且其NCO指数($[NCO]/[OH]$)可以在0.95~1.05范围内,优选为1.0~1.03。另外,该NCO指数是聚异氰酸酯化合物的NCO基团的摩尔数与长链多元醇的OH基团(活泼氢基团)总摩尔数的比。

将如此获得的热塑性聚氨酯基弹性体通过熔融挤出(膜挤出)法或溶剂铸造法制成膜状。

根据熔融挤出(膜挤出)法,该热塑性聚氨酯基弹性体在其熔点或更高的温度下加热,并保持在温度以便熔融,从T口模或狭缝喷嘴挤出,并根据需要

拉伸, 和冷却。由此得到厚度约为 $20\mu\text{m}-1\text{mm}$ 的膜。

根据溶剂铸塑法, 将该热塑性聚氨酯基弹性体溶解在能够溶解该弹性体的溶剂中, 并通过刮片或刮涂棒将所得到的溶液在扁平的基底上铸塑, 而后将溶剂蒸发, 由此形成膜形状。

在可延伸高聚物片中, 该聚氨酯基弹性体是优选的。

该可延伸高聚物片优选为离子不通过的。该离子不通过性指的是离子电导率低。因此, 如果通过将该离子不通过片置于电极之间用作隔膜, 则不能制备电池。

优选的可延伸高聚物片的电导率在 25°C 最高达 $1 \times 10^{-6}\text{S/cm}$ 。该电导率按照下述方法测量。在 25°C 下, 将该可延伸高聚物片浸渍于含有 1M LiClO_4 的碳酸亚丙酯溶液中24小时。此后, 膨胀的片设置于两个不锈钢片之间, 以通过复合阻抗法在 25°C 下测量离子电导率。

该离子不通过片在有机电解质中不如此膨胀。因此, 当该片在 20°C 下浸渍在含有 1M LiClO_4 的碳酸亚丙酯溶液中24小时, 而后将附于片表面上的溶液去除后, 测量膨胀率时, 该片将具有最高达130%的膨胀率。

本发明中所用的可延伸高聚物片具有最高达 $1 \times 10^{-6}\text{S/cm}$ 的离子电导率, 和/或最高达130%的膨胀率。

膨胀率(%) = [在 20°C , 在浸于含有 1M LiClO_4 的碳酸亚丙酯溶液中24小时后片的重量(g)]/[浸渍前片的重量(g)]

如图1所示, 本发明的锂离子电池具有与常规锂离子电池相同的构造。所不同的是, 电池容器6的外周表面覆盖有可延伸高聚物片7。也就是说, 如上所述, 本发明的锂离子电池包括: 电池结构组, 该电池结构组通过堆叠单元电池T来制备, 每个单元电池T具有正极1、负极2、和设置于其间的隔膜3, 或者该电池结构组通过反复折叠或卷绕单元电池T的整体来制备(也就是, 长尺寸的单元电池T)。

正极1优选通过在正极集流器1a的任一个表面或在前和后表面的每个表面上涂覆正极掺杂物来制备。该正极掺杂物含有粘合剂树脂, 正极活性材料和导电材料。

该正极集流器1a可以由选自不锈钢、铝、钛、钽和镍的材料制备。这些材料中, 从性能和经济有利的角度考虑, 铝是优选的。对集流器的形状没有特别限制。例如, 集流器可以以: 箔、金属网(expanded metal)、板、泡沫、毛织物、

三维结构，如网等的形状使用。

粘合剂树脂的例子可以包括：氟基聚合物，例如聚偏二氟乙烯（PVDF），偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物，偏二氟乙烯-三氟氯乙烯（CTFE）共聚物[P-(VDF-CTFE)]，偏二氟乙烯-六氟丙烯氟橡胶，偏二氟乙烯-四氟乙烯-六氟丙烯氟橡胶，偏二氟乙烯-四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚氟橡胶；和聚环氧丙烷，聚乙烯，聚苯乙烯，聚丁二烯，丁基橡胶，腈橡胶，苯乙烯-丁二烯橡胶，丙烯-丁二烯橡胶，聚硫橡胶，硝化纤维素，氟乙基化的多糖，如氟乙基纤维素，多糖衍生物和各种胶乳。这些材料可单独使用或以两种或多种结合使用。

正极活性材料可以根据电极的用途或电池的种类适当选择。用于锂二次电池正极的正极活性材料的例子可以包括：含有I族金属的化合物，如CuO、Cu₂O、Ag₂O、CuS或CuSO₂；含有IV族金属的化合物，如TiS、SiO₂或SnO；含有V族金属的化合物，如V₂O₅、V₆O₁₃、VO_x、Nb₂O₅、Bi₂O₃或Sb₂O₃；含有VI族金属的化合物，如CrO₃、Cr₂O₃、MoO₃、MoS₂、WO₃或SeO₂；含有VII族金属的化合物，如MnO₂或Mn₂O₄；含有VIII族金属的化合物，如Fe₂O₃、FeO、Fe₃O₄、Ni₂O₃、NiO或CoO₂；以及导电高聚物化合物，如聚吡咯、聚苯胺、聚对亚苯基、聚乙炔或多并苯为基材料。

用于锂离子二次电池正极的正极活性材料可例举：能够吸收/释放锂离子的硫属元素（chalcogen）化合物或含锂离子的硫属元素化合物。

该能吸收/释放锂离子的硫属元素化合物的例子可以包括：FeS₂、TiS₂、MoS₂、V₂O₅、V₆O₁₃和MnO₂。

含锂离子的硫属元素化合物的例子可以包括：LiCoO₂、LiMnO₂、LiMn₂O₄、LiMo₂O₄、LiV₃O₈、LiNiO₂、Li_xNi_yM_{1-y}O₂（M至少是一种或多种选自Co、Mn、Ti、Cr、V、Al、Sn、Pb和Zn的金属，并且x在0.05≤x≤1.10范围内，且y在0.5≤y≤1.0范围内）。

导电材料的例子可以包括：碳黑、烟（ketjen）黑、乙炔黑、碳须、碳纤维、天然石墨和人造石墨。根据需要可以将分散剂加入到导电材料中。分散剂的例子可以包括：极性溶剂，如N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP）、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺和二甲基磺酰胺（dimethylsulfoamide）。

根据本发明的正极可以通过将粘合剂树脂、正极活性材料和导电材料以公知的混合比混合形成正极掺杂物，并将该正极掺杂物涂覆在正极集流器上来制备。

使正极减薄没有特别的限制，但是优选通过在正极集流器如铝箔上形成正

极, 通过使用涂布辊的辊涂法, 筛网涂布法, 使用刮刀的刮涂法, 旋涂法, 使用刮涂棒的刮涂法, 以使其厚度均匀。

负极2优选通过将负极掺杂物涂覆在负极集流器2a的任一个表面上或前和后表面的每个表面上来制备。该负极掺杂物含有粘合剂树脂和负极活性材料。应当注意到, 作为粘合剂树脂, 可以使用用于正极的相同材料。

负极集流器2a可以由选自铜、不锈钢和镍的材料制成。在这些材料中, 从性能和经济有利的角度考虑, 铜是优选的。集流器的形状没有特别限制。例如, 该集流器可以使用箔、金属网、板、泡沫、毛织物、三维结构, 如网等形状。

负极活性材料可以根据电极的用途或电池的种类适当选择。用于锂二次电池的负极的负极活性材料的例子可以包括: 碱金属、碱金属合金、碳材料和那些作为正极活性材料的相同材料。

碱金属的例子可以包括: Li、Na和K; 碱金属合金的例子可以包括: 锂合金, 如Li-Al、Li-Mg和Li-Al-Ni, 和钠合金, 如Na-Hg和Na-Zn。

碳材料的例子可以包括: 石墨、碳黑、焦炭、玻璃碳、碳纤维和其烧结体。

用于锂离子二次电池负极的负极活性材料的例子是, 能够可逆地储存/释放锂离子的材料, 如难于石墨化的碳材料或石墨基碳材料。更具体地说, 此种碳材料的例子可以包括: 热解碳材料, 焦炭(沥青焦炭、针状焦、石油焦), 石墨材料, 玻璃碳材料, 有机高聚物的烧结体(通过在适当温度下烧结酚树脂或呋喃树脂等以使树脂、碳纤维或活性炭碳化而获得的)。另外, 高聚物如聚乙炔或聚吡咯或诸如 SnO_2 的氧化物也可用作能够可逆地储存/释放锂离子的材料。

根据本发明的负极可以通过将粘合剂树脂、负极活性材料和溶剂以公知的混合比混合来形成负极掺杂物, 并将该负极掺杂物涂覆在负极集流器上来制备。

使负极减薄没有特别的限制, 但是优选通过使用涂布辊的辊涂法, 筛网涂布法, 使用刮刀的刮涂法, 旋涂法, 使用刮涂棒的刮涂法, 以使负极的厚度均匀。

隔膜3是由具有确保离子透过性的孔隙的树脂膜形成的。隔膜3优选构造为关断隔膜, 其在高温下熔融以使孔隙封闭, 从而失去离子透过性。

也可使用没有关闭功能的隔膜。

用于形成隔膜3材料的例子可以包括: 氨基聚合物, 聚醚, 例如聚环氧乙烷或聚环氧丙烷, 聚烯烃, 例如聚乙烯, 或聚丙烯, 聚丙烯腈, 聚偏二氯乙烯, 聚甲基丙烯酸甲酯, 聚丙烯酸甲酯, 聚乙烯基醇, 聚甲基丙烯腈, 聚醋酸乙烯酯,

聚乙烯基吡咯烷酮, 聚氧丙烷, 聚丁二烯, 聚苯乙烯, 聚异戊二烯, 和其衍生物。这些材料可单独使用或以两种或多种结合使用。特别是, 优选用氟基聚合物作为形成隔膜的材料。

氟基聚合物的例子可以包括: 聚偏二氟乙烯 (PVDF), 偏二氟乙烯-六氟丙烯 (HFP) 共聚物 [P(VDF-HFP)], 偏二氟乙烯-三氟氯化乙烯 (CTFE) 共聚物 [P(VDF-CTFE)], 偏二氟乙烯-六氟丙烯氟橡胶 [P(VDF-HFP)], 偏二氟乙烯-四氟乙烯-六氟丙烯氟橡胶 [P(VDF-TFE-HFP)], 和偏二氟乙烯-四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚氟橡胶。偏二氟乙烯基聚合物优选含有50质量%或更多, 特别是70质量%或更多 (上限: 约97质量%) 的偏二氟乙烯。特别是, 优选使用聚偏二氟乙烯 (PVDF), 偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物 [P(VDF-HFP)] 和偏二氟乙烯-三氟氯化乙烯共聚物 [P(VDF-CTFE)]。优选共聚作用是因为结晶度变低, 以使电解质易于浸渍并使电解质易于保留。根据本发明, 不仅具有高膨胀性的高聚合物, 而且具有低膨胀性的高聚合物如PVDF也可用作形成隔膜的材料。

用于隔膜的氟基聚合物的重均分子量在500000或更高的范围内, 优选为500000-2000000, 更优选为500000-1500000。如果该重均分子量过小, 则隔膜的物理强度明显变差。其结果是, 隔膜会被穿孔或破裂, 从而不能具有分隔的功能。

可以向用于本发明电池的隔膜中加入填料。该填料在类型 (无机或有机) 和物理性能如填料颗粒的形状、直径、密度和表面状态上没有特别的限制, 只要该填料的颗粒能够与组成隔膜的聚合物一起形成基体, 以形成可允许电解质浸渍在填料和高聚合物颗粒边界之间的孔隙即可。作为填料的无机物粉末的例子可以包括: 氧化物粉末、碳酸盐粉末和硫酸盐粉末, 如氧化硅、氧化钛、氧化铝、氧化锌、碳酸钙、硫酸钙、氧化锡、氧化铬、氧化铁、氧化镁、碳酸镁和硫酸镁, 和其它碳化物, 如碳化硅和碳化钙, 以及氮化物, 如氮化硅和氮化钛。作为填料的有机物粉末的例子可以包括: 与组成隔膜的聚合物的基体不相容的各种类型的聚合物颗粒。

填料颗粒的粒径没有特别的限制, 但是可以在 $10\mu\text{m}$ 或更小的范围内, 优选为 $0.005-1\mu\text{m}$, 更优选为 $0.01-0.8\mu\text{m}$ 。向聚合物中加入填料的量, 取决于聚合物的类型和填料的类型, 该加入量可以在5-100质量份范围内, 优选为30-100质量份, 基于100质量份的聚合物计算。

根据本发明的隔膜是通过将聚合物溶解在溶剂中，并根据需要将填料分散在溶剂中，以形成浆料来制备的。该溶剂可以从能够溶解聚合物的各种类型的溶剂中适当选择，并且从工业化角度考虑，优选为具有高沸点和高安全性的。溶剂的例子可以包括：N，N-二甲基甲酰胺（DMF），二甲基乙酰胺，N-甲基吡咯烷酮，丙酮，甲乙酮（MEK）和甲基异丁基酮。聚合物相对于溶剂的浓度优选为5-25%（质量）。

代替向聚合物中加入填料以形成本发明的隔膜，可以采用向聚合物中加入增塑剂的方法，并在聚合物形成膜状后将该增塑剂萃出。该增塑剂的例子可以包括：己二酸二甲酯，己二酸二异丁酯，己二酸二丁酯，己二酸二-2-乙基己基酯，己二酸二异癸酯，己二酸二丁基二醇酯，二-2-乙基己基壬二酸酯，癸二酸二甲酯，癸二酸二丁酯，二-2-乙基己基癸二酸酯，乙酰基蓖麻油酸甲酯，邻苯二甲酸二甲酯，邻苯二甲酸二乙酯，邻苯二甲酸二丁酯，邻苯二甲酸二庚酯，二-2-乙基己基邻苯二甲酸酯，二-正-辛基邻苯二甲酸酯，邻苯二甲酸二异癸酯，邻苯二甲酸丁基苄基酯，邻苯二甲酸二异壬基酯和乙基邻苯二甲酰乙基甘醇酸酯。在这些材料中，从用于萃取工作的角度考虑，邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二辛基酯是优选使用的。增塑剂的加入量为10-200质量份，基于100质量份的聚合物计算。

隔膜设置于正极和负极之间，并按照此方式组装在电池中。更具体地说，形成膜状的隔膜保留在正极和负极之间并由正极和负极之间施加的压力而与之形成整体，从而制备出单元电池；或者浆料形式的隔膜涂覆到正极和负极之间，随后通过加热使隔膜硬化，并且正极和负极相互重叠，以制成单元电池。

其次，如图3所示，如此获得的单元电池T相互堆叠在一起，并且将两个单侧涂覆的电极体8置于该单元电池T堆的最高和最低侧，以便形成电池结构组M。该电池结构组M容纳在电池容器6如电池壳体或层压包装中，并用电解质填充该电池容器6。而后，如果该电池容器6的结构是电池壳体，则对其进行容器密封，或者如果其结构是层压包装，则进行热密封，随后在电池容器6的外周表面上覆盖本发明的可延伸高聚物片7。由此得到了本发明的锂离子电池。

本发明的锂离子电池所用的电解质是通过将离子导电盐溶解在能够溶解该离子导电盐的溶剂中来制备的。

离子导电盐没有特别的限制，可以是已经用于常规锂离子电池中的那些。离

子导电盐的例子可以包括: LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3COO 、 NaClO_4 、 NaBF_4 、 NaSCN 、 KBF_4 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 和 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NPF}_6$ 。这些材料可以单独使用或两种或多种结合使用。

能够溶解上述离子导电盐的溶剂的例子可以包括: 链醚, 如二丁基醚、1, 2-二甲氧基乙烷、1, 2-乙氧基甲氧基乙烷、甲基二甘醇二甲醚、甲基三甘醇二甲醚、甲基四甘醇二甲醚、乙基甘醇二甲醚 (ethylglyme)、乙基二甘醇二甲醚、丁基二甘醇二甲醚或乙二醇醚 (乙基溶纤剂、乙基卡必醇、丁基溶纤剂或丁基卡必醇); 杂环醚, 如四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1, 3-二氧戊环或4, 4-二甲基-1, 3-二噁烷; 丁内酯, 如 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、 δ -戊内酯、3-甲基-1, 3-噁唑烷-2-酮或3-乙基-1, 3-噁唑烷-2-酮, 以及其它常用于锂离子电池的溶剂, 如水、醇溶剂 (甲醇、乙醇、丁醇、乙二醇、丙二醇、二甘醇、1, 4-丁二醇、甘油等)、聚氧化亚烷基-多元醇溶剂 (聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚氧乙烯-氧丙烯二醇等, 它们可以两种或多种结合使用), 酰胺溶剂 (N-甲基甲酰胺、N-N-二甲基甲酰胺、N-甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮 (pyrrolidinone) 等), 碳酸酯溶剂 (碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸乙甲酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸苯乙烯酯 (styrene carbonate) 等), 以及咪唑烷酮溶剂 (1, 3-二甲基-2-咪唑烷酮等)。这些材料可以单独使用或两种或多种结合使用。特别是, 优选碳酸酯基溶剂作为非水溶剂, 例如碳酸亚丙酯。此外, 在溶剂中, 离子导电盐的浓度约为0.5-1.5 摩尔/升。

除离子导电盐以外, 该电解质可含有具有至少一个, 优选为至少两个反应性双键的化合物。该含有反应性双键的化合物发生反应以形成三维网状结构, 从而形成聚合物凝胶电解质。

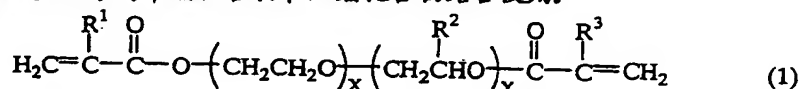
含反应性双键化合物的说明性例子包括: 具有两个或多个反应性双键的化合物, 如二乙烯基苯、二乙烯基砷、甲基丙烯酸烯丙基酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸二甘醇酯、二甲基丙烯酸三甘醇酯、聚二甲基丙烯酸乙二醇酯 (平均分子量为200-1000)、1, 3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1, 6-己二醇二甲基丙烯酸酯、二甲基丙烯酸新戊二醇酯、聚二甲基丙烯酸丙二醇酯 (平均分子量为400)、2-羟基-1, 3-二甲基丙烯酰氧基丙烷、2, 2-双[4-(甲基丙烯酰氧基乙氧基)苯基]丙烷、2, 2-双[4-(甲基丙烯酰氧基乙氧基-二乙氧基)

苯基]丙烷、2, 2-双[4-(甲基丙烯酰氧基乙氧基-聚乙氧基)苯基]丙烷、二丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸二甘醇酯、二丙烯酸三甘醇酯、聚二丙烯酸乙二醇酯(平均分子量为200~1000)、1, 3-丁二醇二丙烯酸酯、1, 6-己二醇二丙烯酸酯、二丙烯酸新戊二醇酯、聚二丙烯酸丙二醇酯(平均分子量为400)、2-羟基-1, 3-二丙烯酰氧基丙烷、2, 2-双[4-(丙烯酰氧基乙氧基)苯基]丙烷、2, 2-双[4-(丙烯酰氧基乙氧基-二乙氧基)苯基]丙烷、2, 2-双[4-(丙烯酰氧基乙氧基-聚乙氧基)苯基]丙烷、三羟甲基-丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、四羟甲基甲烷三丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四丙烯酸酯、水溶性聚氨酯二丙烯酸酯、水溶性聚氨酯二甲基丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇丙烯酸酯、氢化二环戊二烯二丙烯酸酯(hydrogenated dicyclopentadiene diacrylate)、聚酯二丙烯酸酯和聚酯二甲基丙烯酸酯。

如果需要, 可以加入含丙烯酸基团或甲基丙烯酸基团的化合物。此种化合物的例子包括: 丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯, 如甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸四氢糠酯、甲氧基二甘醇甲基丙烯酸酯、甲氧基三甘醇甲基丙烯酸酯和甲氧基-聚甲基丙烯酸乙二醇酯(平均分子量为200~1200), 以及甲基丙烯酰基异氰酸酯、2-羟基-甲基甲基丙烯酸和N, N-二甲基氨基乙基甲基丙烯酸。也可加入其它含有反应性双键的化合物, 如丙烯酰胺(例如, N-羟甲基-丙烯酰胺, 亚甲基双丙烯酰胺, 双丙酮丙烯酰胺), 以及乙烯基化合物, 如乙烯基噁唑啉和碳酸亚乙烯酯。

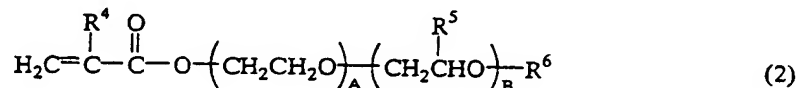
为了形成三维网状结构, 必须加入具有至少两个反应性双键的化合物。也就是, 三维网状结构不能仅用具有单个反应性双键的化合物如甲基丙烯酸甲酯来制备。需要加入某些具有至少两个反应性双键的化合物。

上述具有反应性双键的化合物中, 特别优选的反应性单体包括: 下述通式(1)的含有聚氧化亚烷基组分的二酯。建议将后者与下述通式(2)的含有聚氧化亚烷基组分的单酯化合物和三酯化合物结合使用。



在通式(1)中, R^1 、 R^2 和 R^3 分别独立为氢原子或具有1~6个碳原子并且优选为1~4个碳原子的烷基, 如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基; 并且X和Y满足条件: $X \geq 1$ 且 $Y \geq 0$, 或满足条件: $X \geq 0$ 且 $Y \geq 1$ 。X+Y

的值优选不高于100,特别是为1~30。R¹、R²和R³最优选为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基。



在通式(2)中, R⁴、R⁵和R⁶分别独立为氢原子或具有1~6个碳原子并且优选为1~4个碳原子的烷基,如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基;并且A和B满足条件: A≥1且B≥0,或满足条件: A≥0且B≥1。A+B的值优选不高于100,特别是为1~30。R⁴、R⁵和R⁶最优选为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基。

其中,通式(1)的二酯,其中X=9, Y=0,并且R¹=R³=CH₃是优选的,通式(2)的单酯,其中A=2或9, B=0,且R⁴=R⁶=CH₃是优选的。

三羧甲基丙烷三甲基丙烯酸酯是典型的三酯化合物。

通常,加热在电解质组合物中所述含有聚氧化亚烷基组分的二酯和所述含有聚氧化亚烷基组分的单酯和所述三酯或使其暴露于适当形式的辐射(例如,电子束、微波或无线电频率的辐射)中,或加热二酯和单酯的混合物,以形成三维网状结构。

三维网状结构通常是通过仅将含聚氧化亚烷基组分的二酯和三酯反应形成的。可是,正如已指出的那样,优选将单官能单体的含有聚氧化亚烷基组分的单酯加入到多官能单体的二酯和三酯中;其原因是,这种添加将聚氧化亚烷基支链引入到三维网络中。

此处,含有聚氧化亚烷基组分的二酯与含有聚氧化亚烷基的单酯和三酯化合物的相对比例没有严格限制,并且可以根据聚氧化亚烷基组分的长度适当确定。从凝胶强度增强的角度考虑,优选二酯化合物和单酯化合物的比落在0.1~2的范围内,特别是0.3~1.5,并且二酯化合物与三酯化合物的重量比落在2~15的范围内,特别是3~10。

根据本发明的锂离子电池,如图15所示,即使金属棒9如钉子从外界刺穿电池容器(未示出)并穿透通过隔膜3叠置在一起的正极1和负极2时,覆盖电池容器(未示出)外周表面的可延伸高聚物片7也将沿着金属棒9延伸,从而覆盖金属棒9的侧表面,以使如此延伸的具有相当低电导率的高聚物片7插在金属棒9和正极1

与负极2之间，并且在金属棒9和正极集流器1a和负极集流器2a之间。其结果是，能够有效防止大的短路电流通过金属棒9而在正极1和负极2之间流动，因而防止了在瞬间使电池处于高温/高压状态，并防止了爆裂和/或点燃。

即使电池被强大的外力撞碎，并且隔膜因此而破裂时，由于可延伸高聚物片7插入在正极1和负极2之间，因而可能防止正极1和负极2由于相互接触而导致的内部短路。

另外，根据本发明，由于电池容器的外周表面用可延伸高聚物片覆盖，电池的拐角和表面同样得到保护。

虽然已经对本发明的第一实施方案进行了描述，但本发明并不限于此，并且应当理解可以进行各种改变而不偏离本发明的范围。

〈第二实施方案〉

图4是根据本发明第二实施方案的锂离子电池的电池结构组M的截面示意图。该实施方案的锂离子电池包括：电池结构组，该电池结构组通过堆叠单元电池T制成。每个单元电池T包括正极1、负极2和插入其间的隔膜3，以及电解质，其中电池结构组M的外周覆盖有拉伸延伸率为1%或更高的离子不透过且可延伸的高聚物片7。

在此种情况下，当电池结构组M的外周用可延伸高聚物片覆盖后，可以将电解质注入或灌入电池中。可替代的是，电解质可以预先注入电池结构组中，而后用可延伸高聚物片覆盖该电池结构组的外周。

在第二实施方案中，可延伸高聚物片7可以与第一实施方案中的相同，并且其它部件也与第一实施方案中的相应部件相同，因此这些部件由与第一实施方案相应部件相同的参考数字表示，并且省略了重复的说明。

如图5所示，可以对第二实施方案进行改进，将可延伸高聚物片7布置在电池结构组M的最高和最低表面上。还可以对第二实施方案进行改进，将单元电池T（也就是，长型单元电池T）的整体按照图6A所示的方向卷绕，以形成电池结构组M，并且如图6B所示，用本发明的可延伸高聚物片7覆盖该电池结构组M的外周表面。虽然未示出，但是长型单元电池T可以反复折叠，以制成电池结构组M。

第二实施方案可以与第一实施方案按照下述方法结合：即，如图7所示，电池结构组M的外周用拉伸延伸率为1%或更高的离子不透过且可延伸高聚物片覆盖，并且电池容器6的外周表面也用拉伸延伸率为1%或更高的离子不透过且可延

伸高聚物片覆盖，以进一步提高安全性。

根据本发明第二实施方案的锂离子电池，由于该电池结构组的外周被可延伸高聚物片覆盖，因此即使由于外界原因导致发生意外事故时，例如即使是钉子刺穿电池或电池破裂时，该高聚物片也可在正极和负极之间发生有效的形变，从而防止大电流在电极间流动，因而防止了电池瞬间处于高温/高压状态，因而防止爆裂和/或点燃。而且，由于电池结构组的外周被可延伸高聚物片覆盖，该电池结构组可以有利地固定。

虽然已经对本发明的第二实施方案进行了描述，但是本发明并不限于此，应当理解各种改变均不偏离本发明的范围。

〈第三实施方案〉

图8和9是根据本发明第三实施方案的锂离子电池的截面图。该锂离子电池的结构可使通过堆叠3个单元电池T制成的电池结构组容纳在电池容器（未示出）中，并且该电池填充有电解质，其中每个单元电池T包括正极1、负极2和插入其间的隔膜3。

在此种情况下，如图10所示，单元电池T的正极1和负极2分别在正极集流器1a和负极集流器2a的一个表面上形成。并使它们通过其间的隔膜相互面对设置。换句话说，单元电池T的正极1布置为背对背，类似的负极2也布置为背对背。而且，如图8所示，通过堆叠单元电池 T_1 、 T_2 和 T_3 形成的电池结构组的外周表面被拉伸延伸率为1%或更高的离子不透过且可延伸的高聚物片7覆盖。可替代的是，在图8中，单元电池 T_1 、 T_2 和 T_3 布置为相同极性重叠在一起（也就是，正极1不重叠在负极2上）。

另外，如图9所示，拉伸延伸率为1%或更高的离子不透过且可延伸的高聚物片7可以布置在相邻的两个单元电池T之间，以及堆叠单元电池形成的电池结构组的最高和最低表面上。

在第三实施方案中，可延伸高聚物片7可以与第一实施方案中的相同，并且其它部件也可与第一实施方案中的相应部件相同，因此这些部件用与第一实施方案中相应部件相同的参考数字表示，并且省略了重复说明。

如图11A-11C所示，第三实施方案中的锂离子电池可以为卷绕型，其中单元电池的整体（也就是，长型单元电池）或电池结构组可以为卷绕的。

在如图11A所示的锂离子电池中，可延伸高聚物片7布置在长型单元电池的背

表面上,并且该长型单元电池按照图中的箭头所示方向卷绕。该此种情况下,可延伸高聚物片可以布置在长型单元电池的顶部表面,并且正极和负极之间的位置关系是可颠倒的。

在如图11B所示的锂基电池中,可延伸高聚物片7布置在两片长型单元电池之间,并且该长型单元电池按照如图11B中箭头所示的方向卷绕。在此种情况下,该长型单元电池T必须以下述方式布置,即相同极性相互叠置在一起,并且其间设置可延伸高聚物片7。该可延伸高聚物片可以设置在堆叠长型单元电池制成的电池结构组的最高表面和/或最低表面上。在此种情况下,正极和负极可以布置为相互叠置。

在如图11C所示的锂基电池中,可延伸高聚物片7布置在长型单元电池之间,以及布置在通过堆叠长型单元电池形成的电池结构组M的最低表面上,电池结构组M按照图中箭头所示的方向卷绕。在此种情况下,该高聚物片可以布置在电池结构组M的顶部表面上。另外,在图11B和11C中省略了引线薄片(tab)。堆叠的长型单元电池的数量没有特别的限制,但是通常为2~20。虽然未示出,但是通过堆叠上述长型单元电池形成的电池结构组当然可以反复折叠。

第三实施方案可以与第一和第二实施方案按照下述方法结合:即,拉伸延伸率为1%或更高的离子不透过且可延伸的高聚物片可以在单元电池之间形成和/或在每个单元电池的外周表面上形成;通过堆叠单元电池或反复折叠或卷绕单元电池的整体制成的电池结构组的外周可以用拉伸延伸率为1%或更高的离子不透过且可延伸的高聚物片覆盖;并且其中容纳有电池结构组或单元电池的电池容器的外周表面可以用该拉伸延伸率为1%或更高的离子不透过且可延伸的高聚物片覆盖。采用此种构造,能够进一步提高锂基电池的安全性。

根据第三实施方案的锂基电池,由于可延伸高聚物布置在相邻的两个单元电池之间和/或布置在每个单元电池的外周表面上(或电池结构组的外周),即使由于外界原因导致发生意外事故时,例如即使钉子刺穿电池或电池破碎时,该高聚物也可在正极和负极之间发生有效地形变,从而防止大电流在电极之间流动,并防止电池瞬间处于高温/高压状态,并因而防止了爆裂和/或点燃。另外,由于每个单元电池的外周表面用高聚物片覆盖,因此能够准确地固定每个单元电池,而不会与参照位置发生任何偏差。

虽然已经对本发明的第三实施方案进行了描述,但是本发明并不限于此,

应当理解, 可以进行各种改变而不偏离本发明的范围。

根据本发明的锂基电池, 由于电池包括具有高拉伸延伸率的可延伸高聚物片, 因此即使由于外界原因导致发生意外事故时, 例如即使钉子刺穿电池或电池破裂时, 也能够有效地防止大电流在正极和负极之间流动, 因而确保较高的安全性。

本发明锂基电池的形状优选构造为如图12所示的堆叠型; 然而, 本发明并不限于此。例如, 本发明锂基电池的形状也可以构造为如图13所示的折叠型, 如图14所示的卷绕型, 并还可构造为硬币型, 方形或具有螺旋结构的圆柱形等。

如上所述, 本发明的锂基电池具有优异的特性, 如高安全性, 并因而适用于各种用途, 例如作为电视摄像机便携终端, 笔记本个人电脑, 便携式电话, PHSs 等等的主电源, 存储器的备用电源, 个人电脑瞬间电源断电时的电源, 电动车或混合动力车辆的电源, 以及与太阳能电池结合用在太阳能能源发电能量储存系统中。

说明书附图

图 1

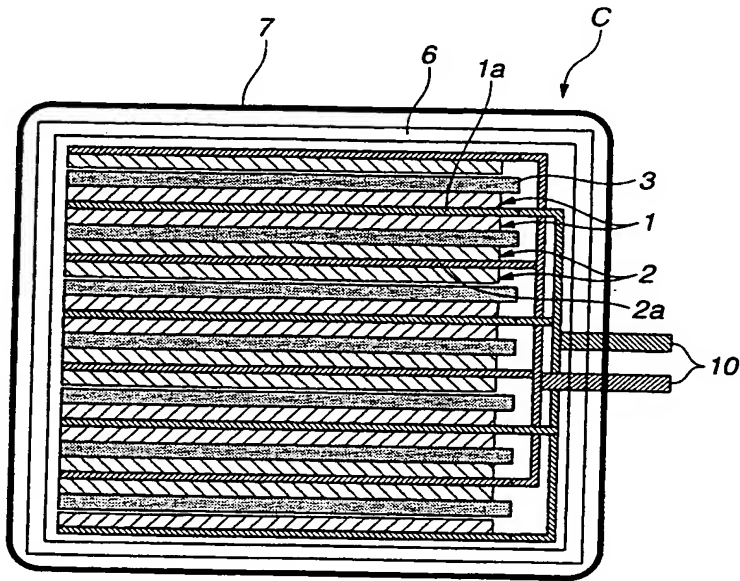


图 2

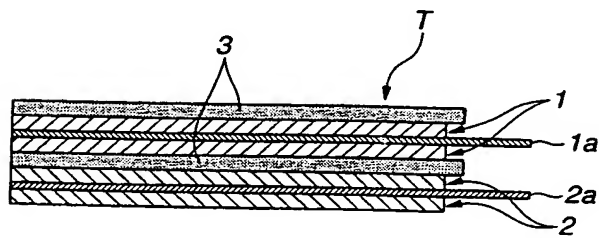


图 3

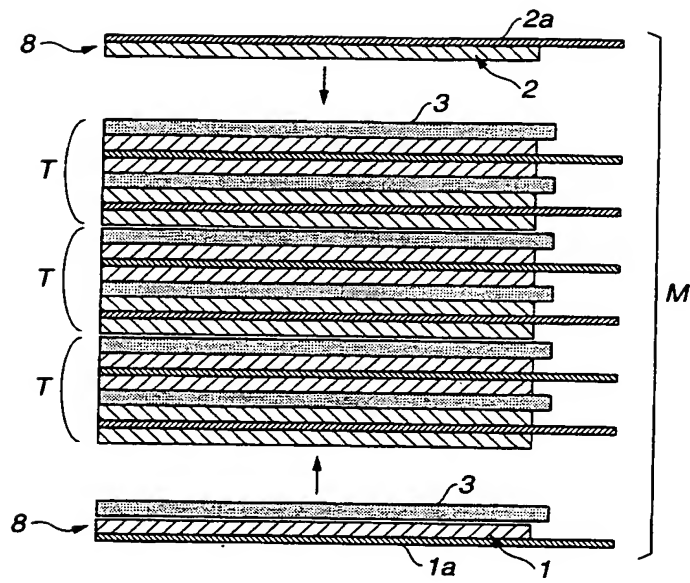


图 4

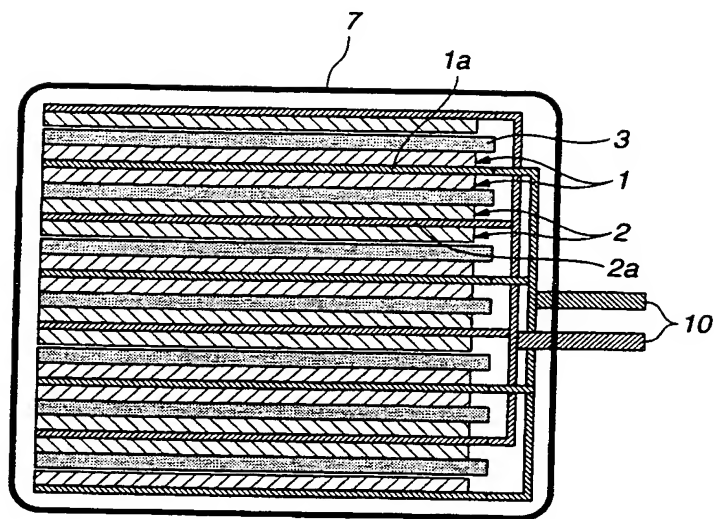


图 5

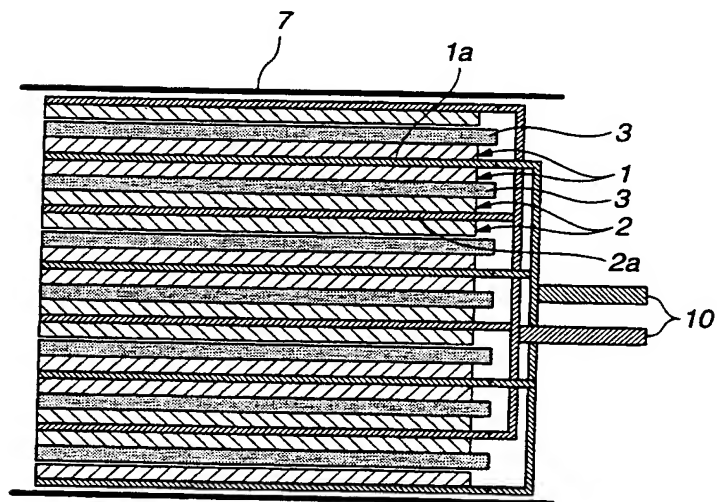


图 6A

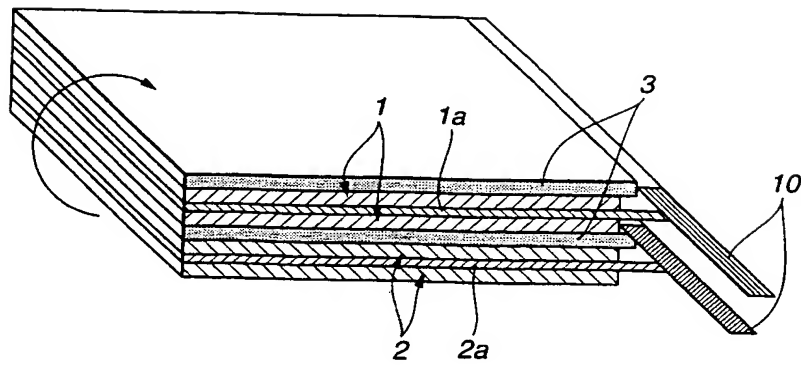


图 6B

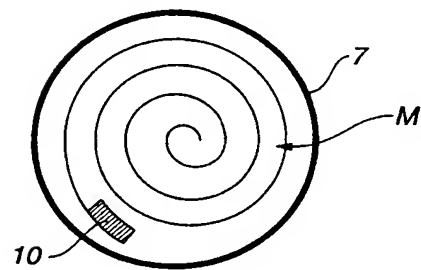


图 7

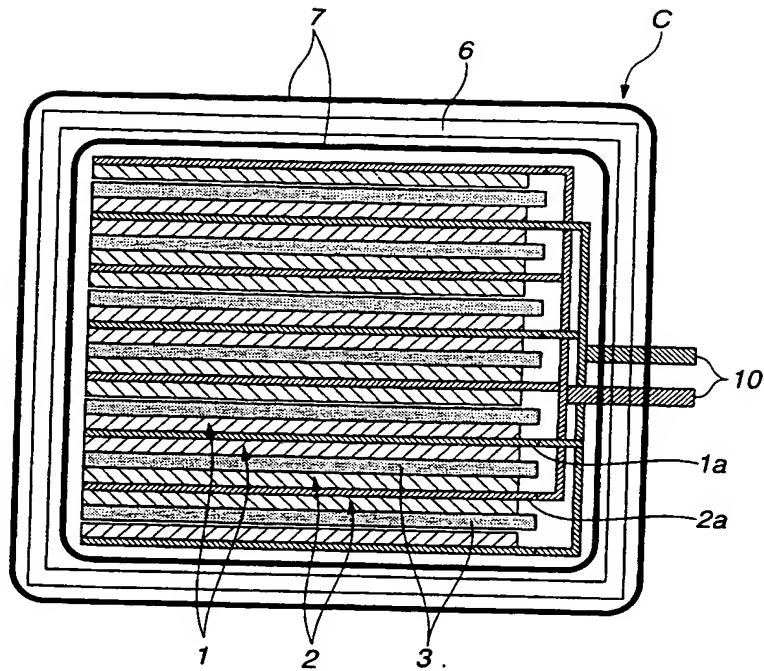


图 8

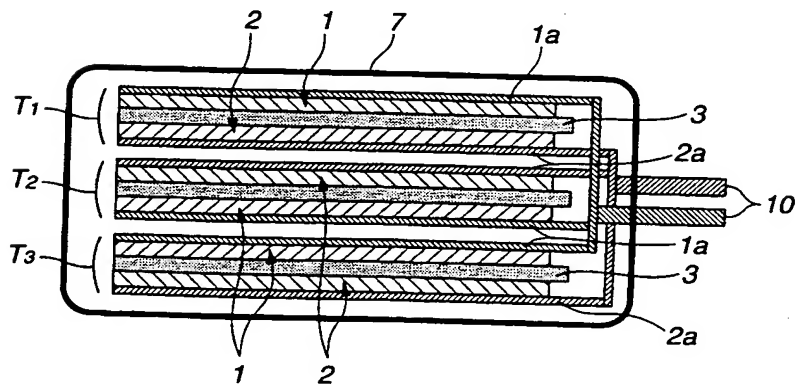


图 9

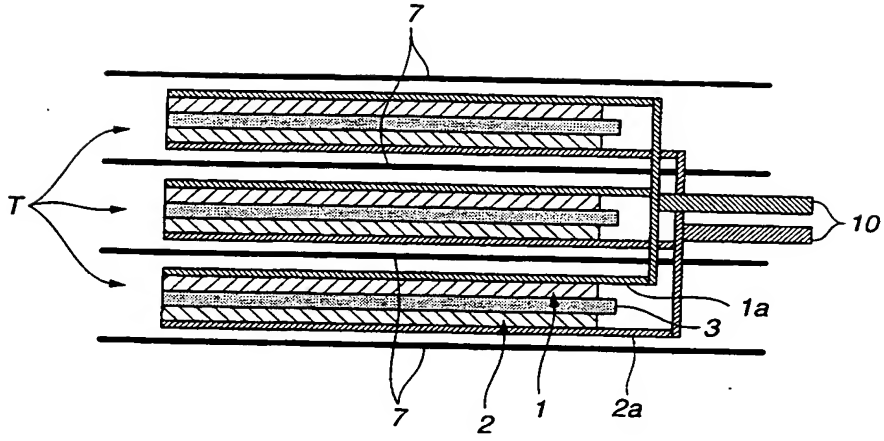


图 10

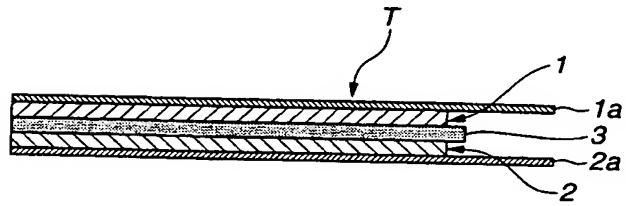


图 11A

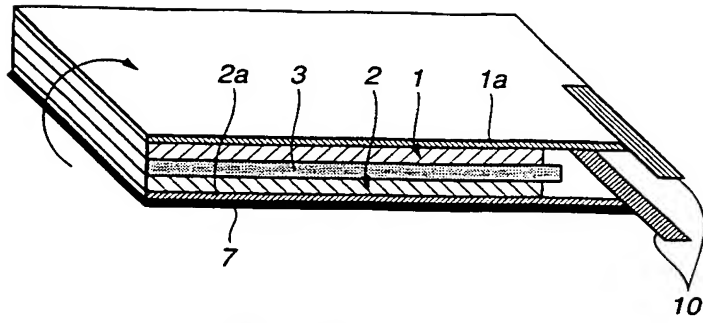


图 11B

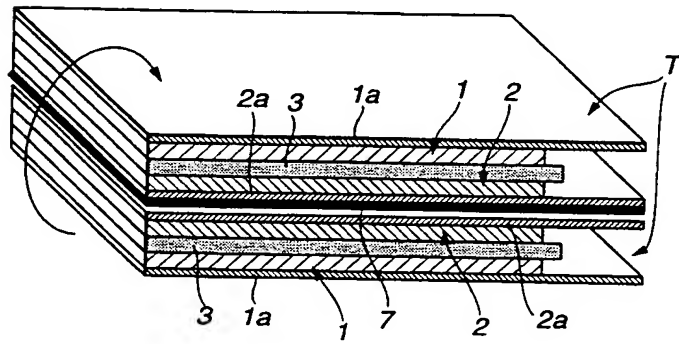


图 11C

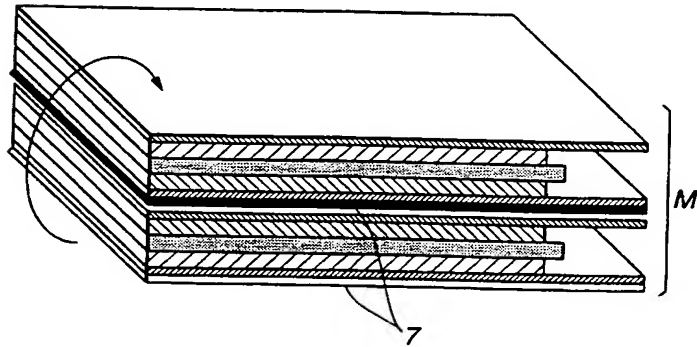


图 12

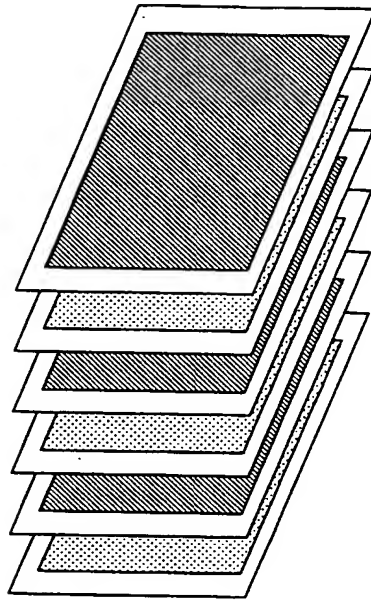


图 13

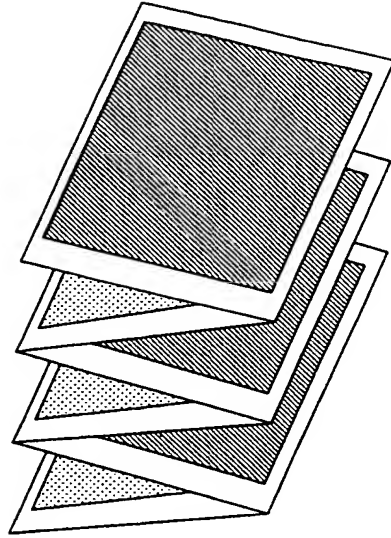


图 14

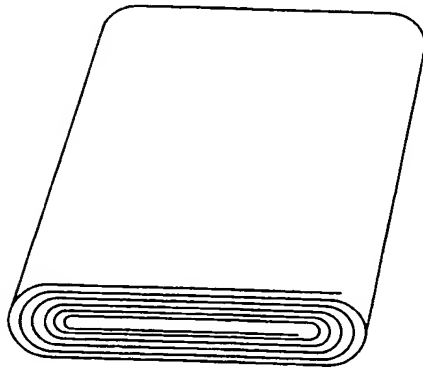


图 15

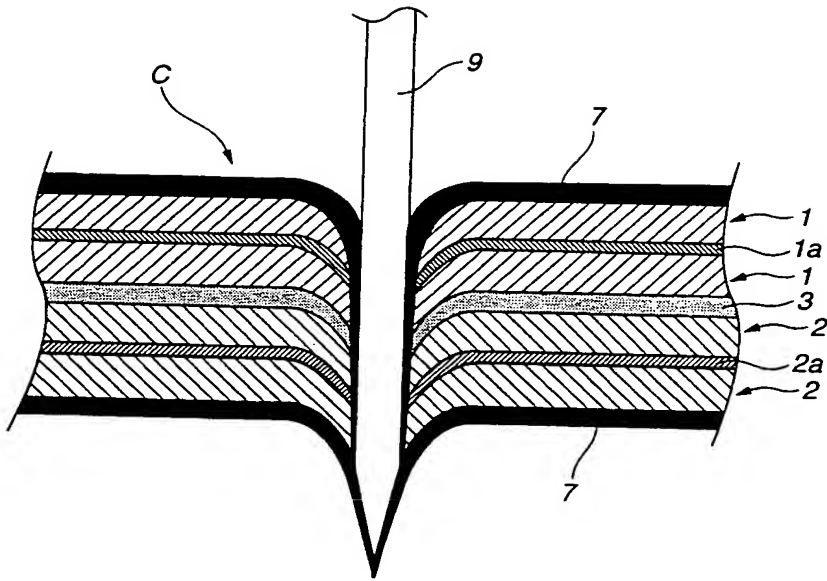


图 16

